تأثير الآيون المشترك و آلية عمل المحاليل المنظمة





جابر اليوسـف

مقدمة

سبق وان درس الطالب سلوك المحاليل المائية التي تحتوي على مذاب واحد فقط كأن يكون حامض ضعيف او قاعدة ضعيفة او ملح مشتق من حامض ضعيف او مشتق من قاعدة ضعيفة وعلى الطالب ان يكون قد المّ بتلك السلوكيات والخصائص والتطبيقات الحسابية لمحاليلها المائية كي يكون مهيئ لدراسة سلوك محاليل مائية ناتجة من اضافة مادة مذابة اخرى الى محلول حامض ضعيف او قاعدة ضعيفة ومن هذه المواد الذائبة هي الاملاح التي تشترك معها بأيون مشترك وكذلك اضافة القواعد القوية والحوامض القوية والتي بمجملها تؤثر تأثيراً كبيراً في درجة تأين الحامض الضعيف او القاعدة الضعيفة وبالتالي تؤثر على حالة اتزانهما من خلال ظاهرة تأثير الايون المشترك .

الايون المشترك

هو ايون ناتج من تفكك الكتروليت قوي يشابه أحد أيوني الالكتروليت الضعيف (حامض ضعيف او قاعدة ضعيفة او ملح (مركب) شحيح الذوبان , فعند إضافته إلى الالكتروليت الضعيف يزيد من سرعة التفاعل الخلفي , أي أنه يقلل من تفكك الالكتروليت الضعيف .

ملاحظة :

ان ظاهرة الايون المشترك لا تقتصر فقط على الالكتروليتات الضعيفة وأملاحها بل تتعدى الى الاملاح والقواعد الشحيحة الذوبان عند اضافة مواد تشترك معها بأيون مشترك . وحتى اضافة حامض قوي الى حامض ضعيف او قاعدة قوية الى قاعدة ضعيفة

مثال ذلك محلول مائي يحتوي على حامض الخليك أضيف اليه الكتروليت قوي مثل خلات البوتاسيوم ,



$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

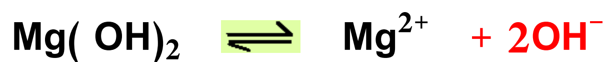


$$CH_3COOK \rightarrow CH_3COO^- + K^+$$

ولو تأملنا معادلتي تفككهما نلاحظ أن ايون الخلات CH_3COO^- هو ايون مشترك بين المذابين ، وينتج من هذه العملية زيادة ملحوظة في تركيز ايون الخلات عند مقارنته بتركيزه

قبل الاضافة الامر الذي يؤدي الى اخلال في حالة اتزان محلول حامض الخليك وبالتالي إزاحة الاتزان نحو اليسار مما يقود إلى تقليل تأين الالكتروليت الضعيف .

امثلة اخرى على ظاهرة الايون المشترك



$$Mg(OH)_2 \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2OH^-$$



$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$$



$$Ag_2CO_3 \rightleftharpoons 2Ag + CO_3^{=}$$



$$AgNO_3 \rightarrow Ag^+ + NO_3^-$$

مثال اخر

لو افترضنا ان لدينا محلول مائي مخفف من حامض الخليك وعادة ما يكون في حالة اتزان ايوني كما تمثله المعادلة الاتية



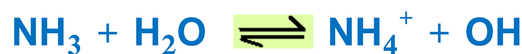
$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

و اضفنا اليه كمية من حامض الهيدروكلوريك فما هو تأثير الاضافة على حالة اتزان الحامض الضعيف . ان حامض الهيدروكلوريك حامض قوي سيتفكك بشكل تام تقريبا $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$ مما يوفر كمية كبيرة من ايونات الهيدروجين وبالتالي سيزيد من تركيزها فيختل اتزان حامض الخليك وحسب قاعدة لو شاتيليه سينحرف الاتزان الى جهة اليسار أي تكوين جزيئات غير متأينة من حامض الخليك مما يقلل من درجة تفكك حامض الخليك.

ولكي لا نتشعب في الموضوع كثيرا سنقتصر في دراستنا على سلوك محاليل ناتجة من اضافة ملح مشتق من الكتروليت ضعيف إلى محلول الالكتروليت الضعيف المشتق منه ذلك الملح (يشتركان في احتوائهما على أيون مشترك) وتأثير الإضافة على تفكك الالكتروليت الضعيف . وهذا الامر سيساعدنا كثيرا في فهم ودراسة سلوك هذه المحاليل والتي سنطلق عليها (محاليل بفر) عند اضافة حامض قوي او قاعدة قوية اليها .

ان اضافة الملح المشتق من الالكتروليت الضعيف تقلل من تفكك الكتروليت الضعيف

فعند اضافة كلوريد الامونيوم الى محلول مائي مخفف من الأمونيا مثلا سيزداد $[NH_4^+]$ المشترك بينهما فيختل الاتزان الأيوني للأمونيا فيترجح التفاعل الخلفي فيقل $[OH^-]$ بوجود تأثير الأيون المشترك فتقل القاعدية وتقل درجة تفككها





وكذلك عند إن إضافة KCN الى محلول مائي مخفف من حامضHCN سيزيد من تركيز CN^- المشترك بينهما فيختل الاتزان الايوني للحامض HCN فيترجح التفاعل الخلفي (العكسي) بوجود تأثير الأيون المشترك فيزداد تركيز HCN غير المتفكك فتقل درجة التفكك





كيفية حل مسائل تأثير الايون المشترك

حين يطلب في السؤال بيان التأثير الناتج من اضافة مادة او محلول إلى محلول الالكتروليت الضعيف نتبع الإجراءات الاتية :

1 – نبدأ بحسابات تفكك الالكتروليت الضعيف لإيجاد المتأين منه او درجة تفككه قبل اضافة المادة التي تشترك معه بأيون مشترك

2– نجد المتأين من الالكتروليت الضعيف او درجة تأينه بوجود المادة الاخرى والتي تشترك معه بأيون مشترك . بإحدى الطريقتين

1– نكتب تفكك المادتين ونكتب التراكيز تحت كل صنف ثم نهمل تركيز الايون المشترك القادم من الالكتروليت الضعيف

2–او نطبق علاقة المحلول المنظم (محلول بفر) الذي يتضمن الكتروليت ضعيف وملحه المشتق منه والتي سياتي ذكرها في موضوع المحلول المنظم)

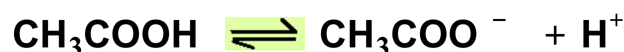
3 – نقارن بين قيمتي تركيزي المتأين من الالكتروليت الضعيف أو درجة تأينه قبل وبعد اضافة المادة الثانية .

مسألة تطبيقية

ما التأثير الذي تحدثه اضافة 0.1 mole من CH_3COONa (M = 82 g/mol) الى لتر واحد من حامض الخليك CH_3COOH بتركيز 0.1 M على تركيز أيون الهيدروجين عند 25 C علما ان $K_{a\ CH3COOH} = 1.8 \times 10^{-5}$ $1.3 = \sqrt{1.8}$

الحل

نجد تركيز $[H^+]$ في محلول الحامض قبل الاضافة



$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

	CH_3COOH	CH_3COO^-	H^+
	0.1	0	0
عند الاتزان	0.1 – X	X	X

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$$

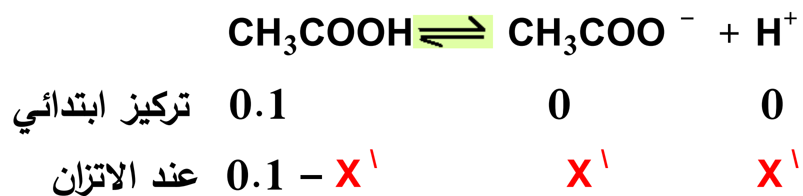
$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{[X][X]}{[0.1]}$$

$$X^2 = 1.8 \times 10^{-6}$$

$$X = [H^+] = 1.3 \times 10^{-3} \ M$$

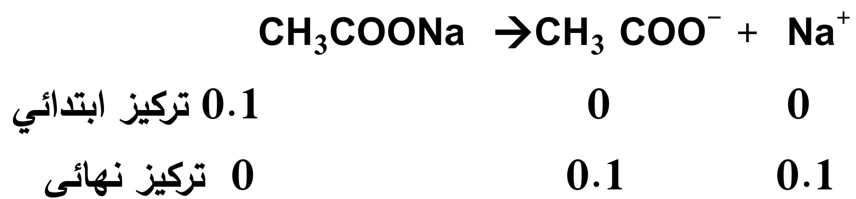
نجد تركيز ايون الهيدروجين في المحلول بعد اضافة ملح خلات الصوديوم اليه

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$



تركيز ابتدائي	0.1	0	0
عند الاتزان	0.1 – X\	X\	X\

$$CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$$



تركيز ابتدائي	0.1	0	0
تركيز نهائي	0	0.1	0.1

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$$

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{[0.1][H^+]}{[0.1]}$$

$$[H^+] = 1.8 \times 10^{-5}\ M$$

بمقارنة تركيزي $[H^+]$ يلاحظ ان تركيز $[H^+]$ انخفض من 1.3×10^{-3} M الى 1.8×10^{-5} M بسبب نقصان تفكك الحامض نتيجة اضافة الملح لوجود ايون مشترك بينهما متمثل بأيون الخلات .

مسألة ثانية

وجد ان درجة تفكك حامض الخليك في محلول مائي تركيزه 0.1 مولاري تساوي 0.013 عند درجة 25 سيليزي وان ثابت اتزانه عند نفس الدرجة يساوي 1.7×10^{-5} أضيف اليه كمية كافية من حامض الهيدروكلوريك فاصبح تركيز حامض الهيدروكلوريك في المحلول يساوي 0.01 مولاري احسب درجة تأين حامض الخليك بعد إضافة الحامض HCl ثم ناقش النتائج.

الحل

درجة تفكك حامض الخليك قبل إضافة حامض الهيدروكلوريك = 0.013

نجد درجة تفكك حامض الخليك بعد إضافة حامض الهيدروكلوريك



$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^{-} + H^{+}$$

0.1	0	0
0.1 − X	X	X



$$HCl \rightarrow H^{+} + Cl^{-}$$

0.01	0	0
0	0.01	0.01

$$K_a = \frac{[CH_3COO^{-}]\,[H^{+}]}{[CH_3COOH]}$$

$$1.7 \times 10^{-5} = \frac{[X]\,[0.01]}{[0.1]}$$

$$X = 1.7 \times 10^{-4}\ M$$

$$\text{درجة تأين حامض الخليك بعد الضافة الحامض HCl} = \frac{\text{المتأين من الحامض}}{\text{التركيز الاصلي للحامض}}$$

$$= \frac{1.7 \times 10^{-4}}{0.1} = 0.0017$$

نلاحظ ان درجة تأين حامض الخليك قد انخفضت من 0.013 الى 0.0017 بسبب اضافة حامض الهيدروكلوريك ولوجود ايون مشترك بينهما متمثل بأيون الهيدروجين .

المحاليل المنظمة (محاليل بفر)

درسنا فيما سبق تأثير اضافة الايون المشترك القادم من الكتروليت قوي على تأين الالكتروليت الضعيف ، ان هذه الإضافة قد انتجت محاليل تتضمن مادتين مذابتين تشتركان بأيون مشترك بعض هذه المحاليل لها قدرة على مقاومة التغير في تركيز ايون الهيدروجين وسندرس حالتين منها و هما الاكثر شيوعاً

1 – محلول يتكون من حامض ضعيف واحد املاحه الذائبة مثلا (حامض الخليك زائدا خلات الصوديوم)

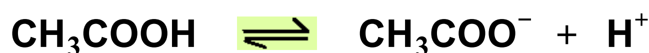
2 – محلول يتكون من قاعدة ضعيفة واحد املاحها مثلا (الامونيا زائدا كلوريد الامونيوم)

ومما يميز هذا المزيج هو قدرته او قابليته على مقاومة التغير في تركيز ايون الهيدروجين عند اضافة كميات قليلة من حامض قوي او قاعدة قوية . وهذه الخاصية تدعى السلوك البفري أو فعل بفر . ويمكن تعريف السلوك البفري (فعل بفر) بانه قابلية المحلول على مقاومة التغير في تركيز ايون الهيدروجين عند اضافة كمية قليلة من حامض قوي او قاعدة قوية . والمحلول الذي يمتلك السلوك البفري يسمى محلول بفر

المحلول المنظم (محلول بفر) : محلول مائي مكون من مزيج لحامض ضعيف مع احد املاحه (القاعدة القرينة للحامض الضعيف) او قاعدة ضعيفة مع احد املاحها (الحامض القرين للقاعدة الضعيفة) ويكون لهذا المزيج القابلية على مقاومة التغير في الاس الهيدروجيني عند اضافة كمية قليلة من الحامض القوي او القاعدة القوية اليه)

اولا – محلول منظم يتكون من حامض ضعيف واحد املاحه الذائبة(القاعدة القرينة للحامض الضعيف)

ان اضافة احد الاملاح المشتقة من حامض ضعيف الى محلول نفس هذا الحامض الضعيف سينتج مزيج منهما وستنشأ حالة اتزان جديدة للحامض الضعيف تختلف عن حالة اتزان الحامض في محلوله لو كان لوحده ويمكن وصف حالة الاتزان الجديدة بوجود الملح المشتق من الحامض على ضوء المحلول المنظم الذي تم تحضيره من مزج حامض الخليك مع خلات الصوديوم .





$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} \quad \text{or} \quad [H^+] = \frac{K_a\ [CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

ويمكن تبسيط هذه العلاقة (بعد اجراء التقريب)، بفرض ان قيمة المحلول صغيرة جدا (نتيجة لتأثير الأيون المشترك الذي يعمل على تقليل تفكك الحامض الضعيف)، ولذلك فتركيز الحامض غير المتفكك عند حالة الاتزان [HA] سوف يكون مساويا لتركيز الحامض الابتدائي (الأصلي) وان تركيز $[A^-]$ عند حالة الاتزان سوف تساوي تركيز الملح فقط. وهكذا يمكن كتابة العلاقة على النحو الاتي

$$[H^+] = K_a \times \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COONa]}$$

بصورة عامة

$$[H^+] = K_a \times \frac{[acid\ ]}{[salt]}$$

أو

$$pH = pk_a + \log \frac{[salt]}{[acid\ ]}$$

يفيد الايون المشترك في التحكم في تخفيف حامضية أو قاعدية محلول أو الوصول إلى حالة الاعتدال للمحاليل

ثانيا . محلول يتكون من قاعدة ضعيفة واحد املاحها الذائبة(الحامض القرين للقاعدة الضعيفة)

ان اضافة احد الاملاح المشتقة من قاعدة ضعيفة الى محلول نفس هذه القاعدة الضعيفة سينتج مزيج منهما وستنشأ حالة اتزان جديدة للقاعدة الضعيفة تختلف عن حالة اتزان القاعدة في محلولها لو كانت لوحدها ، ويمكن وصف حالة الاتزان الجديدة بوجود الملح المشتق من القاعدة على ضوء المحلول المنظم الذي تم تحضيره من مزج محلول من الامونيا مع كلوريد الامونيوم .





$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \quad \text{or} \quad [OH^-] = \frac{K_b [NH_3]}{[NH_4^+]}$$

$$[NH_4^+] = [NH_4Cl]$$

$$[OH^-] = K_b \times \frac{[NH_3]}{[NH_4Cl]}$$

بصورة عامة

$$[OH^-] = K_b \times \frac{[base]}{[salt]}$$

أو

$$pOH = pk_b + \log \frac{[salt]}{[base]}$$

امثلة تطبيقية

مثال 1: احسب pH لمحلول يحتوي على الامونيا بتركيز 0.15 M وكلوريد الامونيوم بتركيز 0.3 M وقارن النتيجة مع قيمة pH محلول الامونيا بتركيز 0.15 M

$pK_b = 4.74$

$1.64 = \sqrt{2.7}$ $\qquad$ $\log 1.64 = 0.22$

الحل

$$pOH = pk_b + \log \frac{[salt]}{[base]}$$

$$pOH = 4.74 + \log \frac{0.3}{0.15}$$

$$pOH = 4.74 + \log 2$$

$$pOH = 4.74 + 0.3 = 5.04$$

$$pOH + pH = 14$$

$$pH = 14 - 5.04 = 8.96$$

مثال

ما تركيز حامض الخليك في محلول يحوي اضافة الى الحامض ملح خلات الصوديوم بتركيز 0.3 M اذا علمت ان pH كانت تساوي 4.31 علما ان

$k_a = 1.8 \times 10^{-5}$ $\quad$ $\log 0.37 = -0.43$ $\quad$ $\log 1.8 = 0.26$

الحل

$$PK_a = -\log K_a$$

$$PK_a = -\log 1.8 \times 10^{-5}$$

$$PK_a = 4.74$$

$$pH = pk_a + \log \frac{[salt]}{[acid]}$$

$$4.31 = 4.74 + \log \frac{[0.3]}{[acid]}$$

$$-0.43 = \log \frac{[0.3]}{[acid]}$$

$$\cancel{\log}\ 0.37 = \cancel{\log} \frac{[0.3]}{[acid]}$$

$$0.37 = \frac{[0.3]}{[acid]}$$

$$[acid] = 0.81\ M$$

آلية عمل المحاليل المنظمة بعد اضافة حامض قوي او قاعدة قوية

عرفنا ان هناك نوعان من محاليل بفر وهما محلول يتضمن حامض ضعيف مع ملحه المشتق منه ومحلول يتضمن قاعدة ضعيفة وملحها المشتق منها ، وعلى ضوء ذلك ستكون اربع انواع من آليات العمل وكما هو آت :

أولا : آلية عمل محلول منظم يتكون من حامض ضعيف وملحه بعد إضافة حامض قوي

ثانيا : آلية عمل محلول منظم يتكون من حامض ضعيف وملحه بعد إضافة قاعدة قوية

ثالثا : آلية عمل محلول منظم يتكون من قاعدة ضعيفة وملحها بعد اضافة حامض قوي

رابعا : آلية عمل محلول منظم يتكون من قاعدة ضعيفة وملحها بعد اضافة قاعدة قوية

أولا : آلية عمل محلول منظم يتكون من حامض ضعيف وملحه بعد إضافة حامض قوي

نأخذ مثالا لمحول منظم يتكون من حامض الخليك وخلات البوتاسيوم . لاحظ ان هناك حالة اتزان بين حامض الخليك وأيوناته بوجود ملحه . وان هناك مصدرين لأيونات الخلات السالبة من الحامض الضعيف ومن الملح . وتم إعتبار مقدار تركيز ايونات الخلات مساويا الى تركيز الملح .



$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$



$$CH_3COOK \rightarrow CH_3COO^- + K^+$$

عند إضافة حامض HCl بمقدار قليل وبطبيعة الحال سيتفكك إلى أيوناته



$$HCl \rightarrow H^+ + Cl$$

فيزداد تركيز $[H^+]$ ويختل التوازن الأيوني للحامض الضعيف فيترجح تفاعله الخلفي أي أن الايونات السالبة تتفاعل مع ايونات الهيدروجين المضافة فيقل تركيز $[H^+]$ محافظا بذلك على قيمة الأس الهيدروجيني فلا تنخفض قيمة الدالة الحامضية لمحلول يتكون من حامض ضعيف وملحه بعد اضافة حامض قوي)



$$1 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad CH_3COO^- + H^+ \rightarrow CH_3COOH$$

ومع ذلك وعند الحسابات يلاحظ انخفاض طفيف لـ pH محلول يتكون من حامض ضعيف وملحه بعد اضافة حامض قوي ، هذا الانخفاض الطفيف يعود الى ان اضافة الحامض القوي تؤدي الى زيادة تركيز الحامض الضعيف كما توضحه المعادلة رقم (1) وهذه الزيادة في التركيز تؤدي الى نقصان قليل في قيمة pH المحلول

حساب الدالة الحامضية لمحلول بفر بوجود الحامض القوي

لو فرضنا أننا أضفنا 0.01 مول من حامض HCl إلى لتر من محلول منظم حجمه لتر يحتوي على 0.1 مول من كل من حامض الخليك وملح خلات البوتاسيوم
على ضوء المعادلة رقم (1) والتي تمثل خلاصة عمل محلول بفر نكتب المعلومات تحت كل مكون من مكوناتها . ونلاحظ ان مولات ايون الهيدروجين ستتفاعل كليا (تستهلك كليا) لان مولاتها اقل من مولات ايون الخلات

$$H^{+} + CH_3COO^{-} \rightarrow CH_3COOH$$

	H^{+}	CH_3COO^{-}	CH_3COOH
مولات اولية	0.01	0.1	0.1
التغير	− 0.01	− 0.01	+ 0.01
المتبقي	0	0.09	0.11

نلاحظ ان المتبقي في المحلول المنظم 0.09 مول من ايونات الخلات (الملح) و 0.11 مول من حامض الخليك .

او $[CH_3COOH] = 0.11\ M$

$[CH_3COOH]$ المتبقي و يمثل تركيز الحامض الاصلي + تركيز الحامض المتكون بعد اضافة الحامض القوي

$[CH_3COONa] = 0.09\ M$

$[CH_3COONa]$ المتبقي و يمثل تركيز الملح الاصلي – تركيز الملح المستهلك بعد اضافة الحامض القوي . نطبق العلاقة لنجد المطلوب

$$pH = pk_a + \log \frac{[\,salt]}{[\,acid]}$$

ولما كان تركيز الحامض الضعيف المتكون بعد اضافة الحامض القوي و تركيز الملح المستهلك بعد إضافة الحامض القوي يكافئ أو يساوي بالضبط مقدار تركيز ايون هيدروجين الحامض القوي اذن يمكن ترتيب معادلة محلول بفر بطريقة نبتعد من خلالها عن الحسابات بطريقة كتابة المعادلة رقم (1) وبالشكل التالي

$$pH = pk_a + \log \frac{[\,salt] - [\,H^+]}{[\,acid] + [H^+]}$$

$[\,salt] - [\,H^+]$ يساوي تركيز الملح بعد اضافة الحامض القوي والذي تمثل تركيز الملح الاصلي – تركيز الملح المستهلك نتيجة تفاعل ايون الهيدروجين القادم من الحامض القوي(تساوي$[\,H^+]$)

$[\,acid] + [H^+]$ يساوي تركيز الحامض الضعيف بعد اضافة الحامض القوي ويمثل تركيز الحامض الضعيف + تركيزه المتكون نتيجة تفاعل ايون الهيدروجين مع الخلات (يساوي $[H^+]$)

ولا بد من الاشارة الى نقطة مهمة وهي ان $[\,H^+]$ في العلاقة اعلاه لا يمثل مقداره الحقيقي لأنه قد استهلك بل لأنه يكافئ الزيادة في الحامض الضعيف والنقصان من الملح فتم استخدامه للاختصار ولتقريب الفكرة بشكل اسهل.

ثانيا:عمل محلول منظم يتكون من حامض ضعيف وملحه بعد إضافة قاعدة قوية

نأخذ مثالا لمحول منظم يتكون من حامض الخليك وخلات البوتاسيوم . لاحظ ان هناك حالة اتزان بين حامض الخليك وأيوناته بوجود ملحه . وان هناك مصدرين لأيونات الخلات السالبة من الحامض الضعيف ومن الملح . وتم اعتبار مقدار تركيز أيونات الخلات مساوياً الى تركيز الملح



$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$



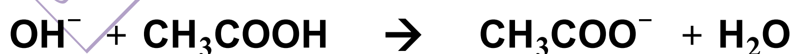
$$CH_3COOK \rightarrow CH_3COO^- + K^+$$

عند اضافة قاعدة قوية مثل KOH بمقدار قليل ستتفكك الى ايوناتها



$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$$

يتفاعل ايون OH^- القادم من القاعدة NaOH مع ايون H^+ فيقل في هذه الحالة تركيز H^+ فيختل التوازن الأيوني للحامض الضعيف وينحرف نحو اليمين أي ان مقدار أكبر من الحامض الضعيف سيتفكك لتوليد أيونات من H^+ وبذلك يحافظ على أسه الهيدروجيني <u>بمعنى اخر ان ايونات الهيدروكسيد تتفاعل مع حامض الخليك لتعطي القاعدة القرينة والماء</u> وبذلك تم استهلاك الزيادة الحاصلة في كمية ايون الهيدروكسيد



$$OH^- + CH_3COOH \rightarrow CH_3COO^- + H_2O$$



$$2 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots OH^- + CH_3COOH \rightarrow CH_3COO^-$$

ومع ذلك وعند الحسابات يلاحظ ارتفاع طفيف في قيمة pH لمحلول يتكون من حامض ضعيف وملحه بعد اضافة قاعدة قوية . ويرجع السبب في ذلك لان اضافة القاعدة القوية تؤدي الى زيادة تركيز الملح المشتق منه . (زيادة تركيز ايون الخلات) وهو ملح ذو تأثير قاعدي وان زيادة تركيزه تزيد من قاعدية المحلول مما تؤدي الى ارتفاع طفيف في قيمة pH المحلول .

حساب الدالة الحامضية لمحلول بفر بوجود القاعدة القوية

لو فرضنا اننا اضفنا 0.01 مول من KOH الى لتر من محلول منظم حجمه لتر يحتوي على 0.1 مول من كل من حامض الخليك وملح خلات البوتاسيوم



$$OH^- + CH_3COOH \rightarrow CH_3COO^-$$

	OH^-	CH_3COOH	CH_3COO^-
مولات اولية	0.01	0.1	0.1
التغير	−0.01	−0.01	+0.01
المتبقي	0	0.08	0.11

نلاحظ ان المتبقي في المحلول المنظم 0.09 مول من حامض الخليك و 0.11 مول من ايون الخلات (تركيز الملح) .

او

$$[CH_3COOH] = 0.09\ M$$

$[CH_3COOH]$ المتبقي يساوي تركيز الحامض الضعيف بعد اضافة القاعدة القوية والذي يمثل تركيز الحامض الاصلي – تركيز الحامض المستهلك بعد اضافة القاعدة القوية

$$[CH_3COONa] = 0.11\ M$$

$[CH_3COONa]$ المتبقي يساوي تركيز الملح بعد اضافة القاعدة القوية والذي يمثل تركيز الملح الاصلي – تركيز الملح المستهلك بعد اضافة القاعدة القوية . نطبق العلاقة لنجد المطلوب

$$pH = pk_a + \log \frac{[salt]}{[acid]}$$

ولما كان تركيز الحامض المستهلك بعد اضافة القاعدة القوية و تركيز الملح المتكون بعد إضافة القاعدة القوية يكافئ أو يساوي بالضبط مقدار تركيز ايون هيدروكسيد القاعدة القوية اذن يمكن ترتيب معادلة محلول بفر بطريقة نبتعد من خلالها عن الحسابات بطريقة كتابة المعادلة رقم (2)

$$pH = pk_a + \log \frac{[\text{salt}] + [OH^-]}{[\text{acid}] - [OH^-]}$$

$[\text{salt}] + [OH^-]$ يساوي تركيز الملح بعد اضافة القاعدة القوية والذي تمثل تركيز الملح الاصلي + تركيز الملح المتكون بعد اضافة القاعدة القوية

$[\text{acid}] - [OH^-]$ يساوي تركيز الحامض الضعيف بعد اضافة القاعدة القوية ويمثل تركيز الحامض الضعيف– تركيزه المستهلك

ولا بد من الاشارة الى نقطة مهمة وهي ان $[OH^-]$ لا يمثل مقداره الحقيقي لانه قد استهلك بل لكونه يكافئ الزيادة من الملح والنقصان من الحامض فتم استخدامه للاختصار ولتقريب الفكرة بشكل اسهل

ثالثا:آلية عمل محلول منظم يتكون من قاعدة ضعيفة وملحها بعد اضافة حامض قوي

نأخذ مثالا لمحلول منظم يتكون من الامونيا وكلوريد الامونيوم لاحظ ان هناك حالة اتزان بين الامونيا وايوناتها بوجود ملحها . وان هناك مصدرين لأيونات الأمونيوم الموجبة مصدر من القاعدة الضعيفة ومصدر من الملح وتم اعتبار مقدار تركيز ايونات الامونيوم مساويا الى تركيز الملح .



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$



$$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

عند اضافة كمية قليلة من حامض الكبريتيك مثلا وبطبيعة الحال سيتفكك إلى أيونات الهيدروجين وأيونات الكبريتات



$$H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{=}$$

سيتفاعل ايون الهيدروجين القادم من تأين الحامض القوي مع ايون الهيدروكسيد الناتج من تأين القاعدة الضعيفة فيقل تركيزها فيختل الاتزان الايوني للقاعدة الضعيفة مما ينحرف الاتزان الى جهة اليمين لسد النقص الحاصل في ايونات الهيدروكسيد والعودة بالاتزان ثانية حسب قاعدة لو شاتيليه بعبار أخرى ان أيون الهيدروجين يتفاعل مع القاعدة الضعيفة . وبذلك يتم استهلاك ايون الهيدروجين من جهة ومن جهة ثانية ان الامونيا تتفكك لتوليد ايون الهيدروكسيد وبالتالي يحافظ المحلول على دالته الحامضية .



$$NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+ \quad .... \quad 3$$

ومع ذلك يلاحظ انخفاض طفيف لمحلول يتكون من قاعدة ضعيفة وملحها بعد اضافة حامض قوي . وذلك لان اضافة الحامض القوي تؤدي الى زيادة تركيز الملح المشتق منه وهو ملح ذو تأثير حامضي وزيادة تركيزه تزيد من حامضية المحلول مما تؤدي الى انخفاض طفيف في قيمة pH المحلول.

حسابات الدالة الحامضية لمحلول بفر بعد اضافة الحامض القوي

لو افترضنا اننا اضفنا 0.01 مول من حامض الكبريتيك الى لتر من محلول يتكون من 0.1 مول من الامونيا و 0.1 مول من ملح كلوريد الامونيوم

ان عدد مولات الهيدروجين القادمة من حامض الكبريتيك تساوي ضعف مولات الحامض لان هناك مولين في جزيئة الحامض H_2SO_4

بالرجوع الى المعادلة رقم (3)

$$NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$$

	NH_3	H^+	NH_4^+
المولات الاولية	0.1	0.02	0.1
التغير	− 0.02	− 0.02	+ 0.02
المتبقي	0.08	0	0.12

يلاحظ ان المتبقي في المحلول 0.12 مول من الملح و 0.08 مول من الامونيا اي

$[NH_4Cl] = 0.12$ M المتبقي ويمثل تركيز الملح الاصلي + التركيز المتكون بعد اضافة الحامض القوي

$[NH_3] = 0.08$ M المتبقي ويمثل تركيز القاعدة الضعيفة الاصلي – التركيز المستهلك منها ... نطبق المعادلة

$$pOH = pk_b + \log \frac{[\text{salt}]}{[\text{Base}]}$$

ولما كان تركيز القاعدة الضعيفة المستهلك بعد اضافة الحامض القوي و تركيز الملح المتكون بعد إضافة الحامض القوي يكافئ أو يساوي بالضبط مقدار تركيز ايون هيدروجين الحامض القوي اذن يمكن ترتيب معادلة محلول بفر بطريقة نبتعد من خلالها عن الحسابات بطريقة كتابة المعادلة رقم (3)

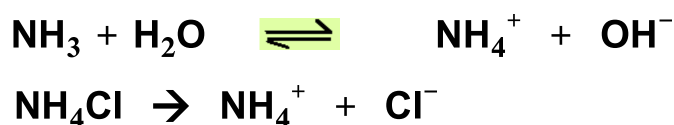
$$pOH = pk_b + \log \frac{[salt] + [H^+]}{[Base] - [H^+]}$$

$[salt] + [H^+]$ يمثل تركيز الملح بعد اضافة الحامض القوي

$[Base] - [H^+]$ يمثل تركيز القاعدة الضعيفة بعد اضافة الحامض القوي

رابعا : آلية عمل محلول منظم يتكون من قاعدة ضعيفة وملحها بعد اضافة قاعدة قوية

نأخذ مثالا لمحلول منظم يتكون من الامونيا وكلوريد الامونيوم لاحظ ان هناك حالة اتزان بين الامونيا وايوناتها بوجود ملحها . وان هناك مصدرين لأيونات الأمونيوم الموجبة مصدر من القاعدة الضعيفة ومصدر من الملح وتم اعتبار مقدار تركيز ايونات الامونيوم مساويا الى تركيز الملح

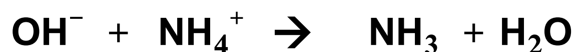


$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

بعد اضافة قاعدة قوية مثل KOH تتفكك الى ايونات البوتاسيوم وايونات الهيدروكسيد $KOH \rightarrow K^+ + OH^-$ ان تركيز ايونات الهيدروكسيد سيزداد فيختل اتزان القاعدة الضعيفة مما يسبب انحراف الاتزان الايوني نحو جهة اليسار حسب قاعدة لو شاتيليه لغرض استهلاك الزيادة الحاصلة في تركيز ايون الهيدروكسيد والعودة بالاتزان ثانية حيث يحدث ان

تتفاعل ايونات الهيدروكسيد السالبة مع ايونات الامونيوم الموجبة فيقلل هذا التفاعل من تركيز الملح ويزيد من تركيز القاعدة الضعيفة وبالتالي يحافظ المحلول على دالته الحامضية بعبارة اخرى يتفاعل ايون الهيدروكسيد مع الملح لتكوين الامونيا والماء



$$OH^- + NH_4^+ \rightarrow NH_3 + H_2O$$



$$OH^- + NH4^+ \rightarrow NH3 \qquad .... \ 4$$

ومع ذلك وعند الحسابات يلاحظ ارتفاع طفيف في قيمة pH لمحلول يتكون من قاعدة ضعيفة وملحها بعد اضافة قاعدة قوية . ويرجع السبب في ذلك لان اضافة القاعدة القوية تؤدي الى زيادة تركيز القاعدة الضعيفة غير المتفكك وان زيادة تركيزها يزيد من قاعدية المحلول مما يؤدي الى ارتفاع طفيف في قيمة pH المحلول

حسابات محلول منظم يتضمن قاعدة ضعيفة وملحها بعد اضافة قاعدة قوية

لو افترضنا اننا اضفنا 0.01 مول من KOH الى لتر من محلول يتكون من 0.1 مول من الامونيا و 0.1 مول من ملح كلوريد الامونيوم وبالرجو الى المعادلة رقم 4



$$OH^- + NH4^+ \rightarrow NH3$$

	OH^-	$NH4^+$	$NH3$
مولات اولية	0.01	0.1	0.1
التغير	−0.01	−0.01	+0.01
المتبقي	0	0.09	0.11

يلاحظ ان المتبقي في المحلول هو 0.09 مول من الملح و 0.11 من الامونيا

$$pOH = pk_b + \log \frac{[\ salt]}{[\ Base]}$$

ولما كان تركيز القاعدة الضعيفة المتكونة بعد اضافة القاعدة القوية و تركيز الملح المستهلك بعد إضافة القاعدة القوية يكافئ أو يساوي بالضبط مقدار تركيز ايون هيدروكسيد القاعدة القوية القوي اذن يمكن ترتيب معادلة محلول بفر بطريقة نبتعد من خلالها عن الحسابات بطريقة كتابة المعادلة رقم (4)

$$pOH = pk_b + \log \frac{[\ salt] - [\ OH^-]}{[\ Base] + [\ OH^-]}$$

$[\ salt] - [\ OH^-]$ يمثل تركيز الملح بعد اضافة القاعدة القوية

$[\ Base] + [\ OH^-]$ يمثل تركيز القاعدة الضعيفة بعد اضافة القاعدة القوية

ملاحظة

ان قدرة المحلول المنظم على مقاومة التغير في دالته الحامضية تعتمد على عاملين هما

1- النسبة بين تركيزي محلولي الالكتروليت الضعيف وملحه المشتق منه

2-تركيزي المكونين فكلما زاد كلما زادت قدرة المحلول على المقاومة

خلاصة خارطة طريق محاليل الاتزان الايوني

اولا :محاليل مائية تتضمن مذاب واحد فقط حامض قوي او حامض ضعيف قاعدة قوية او قاعدة ضعيفة ملح بأنواعه ولكل محلول قوانينه وعلاقاته وخواصه وسلوكه.

ثانيا : إضافة الكتروليت قوي إلى محلول لالكتروليت ضعيف يشتركان بوجود ايون مشترك بينهما لدراسة وبيان مدى تاثير الايون المشترك على درجة تأين أو تفكك الالكتروليت الضعيف ومقارنتها قبل إضافة الالكتروليت القوي أو مقارنة المتأين قبل وبعد الإضافة.

ثالثا : محاليل تتكون من مذابين وهي على انواع اقتصرنا على المحاليل التي تتضمن حامض ضعيف وملحه او المحاليل التي تتضمن قاعدة ضعيفة وملحها ولها سلوكها وعملها المميز اطلقنا عليها المحاليل المنظمة . ودراستها تنقسم الى قسمين

1- **تطبيق علاقة المحلول المنظم لإيجاد الدالة الحامضية للمحلول او تركيز الملح او تركيز الالكتروليت الضعيف أو ثابت تأين الالكتروليت الضعيف**
2- **تطبيق علاقة المحلول المنظم بعد إضافة حامض قوي أو قاعدة قوية لإيجاد الدالة الحامضية بعد الاضافة او التغير في الدالة الحامضية للمحلول الناتج بعد الاضافة او تركيز الحامض القوي او القاعدة القوية الخ من المطاليب**

<u>تدريب</u>

اضاف كيميائي 0.01 مول من حامض الهيدروكلوريك الى كل من المحاليل الاتية

1- لتر من محلول منظم يتضمن 0.1 مولاري من حامض الخليك و0.1 مولاري من ملح خلات الصوديوم

2- لتر من محلول منظم يتضمن 0.2 مولاري من حامض الخليك و 0.2 مولاري خلات الصوديوم

3- لتر من محلول منظم يتكون من 0.1 مولاري من حامض الخليك و 0.2 مولاري من خلات الصوديوم $pk_{CH3COOH} = 4.74$

اي من المحاليل الثلاث اكثر قابلية على مقاومة التغير في دالته الحامضية